

## Method for adjusting the amount of zinc powder when removing impurities from zinc sulphate solutions

Patent number: FI872488  
Publication date: 1988-12-04  
Inventor: JAERVINEN AIMO ENSIO (FI)  
Applicant: OUTOKUMPU OY (FI)  
Classification:  
- International: C01G9/06; C25C1/16; C25C7/06; C01G9/00;  
C25C1/00; C25C7/00; (IPC1-7): C25C  
- european: C01G9/06; C22B19/26; C25C1/16; C25C7/06  
Application number: FI19870002488 19870603  
Priority number(s): FI19870002488 19870603

Also published as:

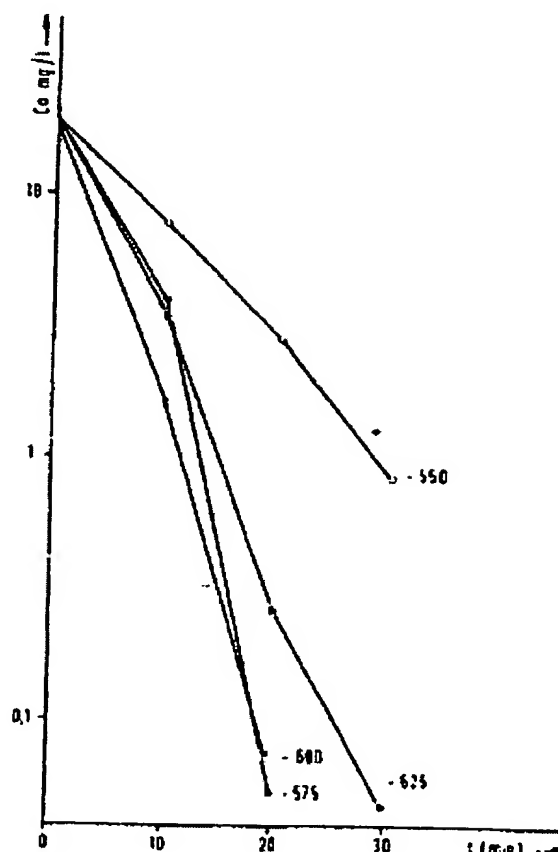
NL8801406 (A)  
JP63312991 (A)  
FR2616159 (A1)  
DE3819020 (A1)  
IT1217750 (B)

Report a data error here

Abstract not available for FI872488

Abstract of corresponding document: **DE3819020**

The invention relates to the removal of impurities from zinc sulphate solution en route to electrolytic refinement of zinc, and in particular to adjusting the amount of zinc powder which is used in removing impurities. The removal of impurities such as, e.g., copper, cobalt, nickel and germanium, as well as cadmium, is carried out in such a way that they are cemented with zinc powder, a measurement of the redox potential being carried out to optimise the amount of zinc powder employed.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

PATENTTIHAKEMUS—PATENTANSÖKAN  
(A) TIIVISTELMÄ—SAMMANDRAG

(11) (21) Patenttihakemus-Patentansökan 872488  
(51) Kv. lk. 4 / Int. cl. 4 C 25 C 1/16 // C 22 B 19/26  
(22) Hakemispäivä-Ansökningsdag 03.06.87  
(23) Alkupäivä-Löpdag  
(41) Tullut julkiseksi-Blivit offentlig 04.12.88  
(86) Kv. hakemus-Int. ansökan  
(30) Etuoikeus-Prioritet

(71) Hakija/Sökande: *Outokumpu Oy*, Outokumpu, FI; OKC/Patenttiosasto,  
PL 27, 02201 Espoo, Suomi

(72) Keksijä/Uppfinnare: Järvinen, Aimo Ensio

(54) Keksinnön nimitys/Uppfinningens benämning: Tapa sinkkipulverimäärän  
säättämiseksi poistettaessa epäpuhtauksia sinkkisulfaattiliuoksesta.  
Sätt att reglera mängden av zinkpulver vid avlägsnande av orenheter i  
zinksulfatlösning.

(57) TIIVISTELMÄ

Keksintö kohdistuu sinkin elektrolyyttiseen puhdistukseen menevän  
sinkkisulfaattiliuoksen epäpuhtauksien poistoon ja siinä erityisesti  
epäpuhtauksien poistossa käytettävän sinkkipulverin määrän säätöön.  
Epäpuhtauksien kuten kuparin, koboltin, nikkelin ja germaniumin sekä  
kadmiumin poisto suoritetaan sementtimalla ne sinkkipulverin avulla, ja  
sinkkipulverin määrän optimoimiseksi käytetään redox-potentiaalimitta-  
usta.

(57) SAMMANDRAG

Uppfinningen avser avlägsnande av föroreningar ur en zinksulfat-  
lösning som skall mata till elektrolytisk rening av zink och därvid  
speciellt reglering av den mängd zinkpulver som används vid avlägsn-  
ing av föroreningarna. Avlägsnandet av föroreningarna såsom koppar,  
kobolt, nickel och germanium samt kadmium utförs genom att cementera  
dessa med tillhjälp av zinkpulver, varvid optimering av zinkpulver-  
mängden sker genom redox-potentialmätning.

# TAPA SINKKIPULVERIMÄÄRÄN SÄÄTÄMISEKSI POISTETTAESSA EPÄPUHTAUKSIA SINKKISULFAATTILIUOKSISTA

Tämä tapa kohdistuu sinkin elektrolyyttiseen puhdistukseen menevän sinkkisulfaattiliuoksen epäpuhtauksien poistoon ja siinä erityisesti epäpuhtauksien poistossa käytettävän sinkkipulverin määrän säätöön. Epäpuhtauksien kuten kuparin, koboltin, nikkelin ja germaniumin sekä kadmiumin poisto suoritetaan sementoimalla ne sinkkipulverin avulla, ja sinkkipulverin määrän optimoimiseksi käytetään redox-potentiaalimitta-

Elektrolyyttinen sinkkiprosessi käyttää pääasiallisimpana raaka-aineen sulfidisia sinkkirikasteita, jotka ensin pasutetaan hapettavasti. Pasutettu tuote liuotetaan elektrolyyttisestä saostuksesta eriytyneeseen rikkihappopitoiseen paluuhappoliuokseen. Liuotuksessa syntyy sinkkisulfaattiliuoksesta erotetaan liukenematon aines. Liuos johdetaan edelleen liuospuhdistukseen, jossa kaikki sinkkiä jalommat alkuaineet poistetaan. Liuospuhdistuksen jälkeen liuos johdetaan elektrolyysiin.

Sinkkiprosessin raakaliuos sisältää joukon sinkkiä jalompia aineita, joiden pitoisuudet vaihtelevat rikasteiden ja muiden epäpuhtauksien mukaan. Tärkeimpiä ovat kupari, kadmium, koboltti, nikkeli, arseeni, antimoni, germanium ja tallium. Koska nämä aineet ovat sinkkiä jalompia, ne pyrkivät elektrolyysissä saostumaan katodille. Tämä ei ole toivottavaa, koska ne tekevät saostuvan sinkin epäpuhtaaksi ja eräät näistä aineista aiheuttavat sivureaktioita (vedyn kehitystä).

Koska edellä mainitut aineet ovat sinkkiä jalompia, ne voidaan sementoida liuoksesta metallisella sinkillä, ja tätä menetelmää käytetäänkin sinkin valmistuksessa lähes yksinomaisesti lukuunottamatta liuospuhdistusmenetelmää, jossa sinkkiä jalommat metallit poistetaan sinkkielektrolyyttistä  $\beta$ -naftolin avulla uuttamalla.

Kun liuospuhdistuksessa käytetään sementointiaineenä metallista sinkkiä, käytetään yleensä lisäksi jotain apuaineita, kuten arseenia tai antimonia. Antimonia käytettäessä puhdistusvaiheet ovat yleensä jatkuvatoimisia, jolloin ensimmäisessä vaiheessa suoritetaan kuparin ja

kadmiumin poisto, toisessa vaiheessa koboltin ja nikkelin poisto ja kolmas mahdollinen vaihe on lähinnä edellisten varmuusvaihe.

5 Arseenia sinkin apuaineena käyttäviä menetelmiä on periaatteessa kaksi. Toisen mukaan kupari, koboltti ja nikkeli poistetaan liuospuhdistuksen ensimmäisessä vaiheessa sinkkielektrolyytistä joko panosprosessina tai jatkuvatoimisesti. Toisena vaiheena on kadmiumin poisto ja kolmatta vaihetta käytetään tarpeen vaatiessa varmistusvaiheena.

10 Toisen arseenia sinkin apuaineena käyttävän liuospuhdistusmenetelmän mukaan liuospuhdistus tapahtuu kolmessa vaiheessa, joista yleensä ensimmäinen ja kolmas vaihe ovat jatkuvia ja keskimäinen vaihe automaattinen panosprosessi. Ensimmäisessä vaiheessa sinkkielektrolyytistä erotetaan suurin osa kuparista. Toisessa vaiheessa erotetaan loppuosa kuparista sekä koboltti, nikkeli ja germanium. Kolmannessa vaiheessa erotetaan lähinnä kadmium.

15 Arseenia apuaineena käyttävän, kolmessa vaiheessa tapahtuvan liuospuhdistuksen toinen vaihe (panosprosessi) tapahtuu yleensä seuraavasti: Reaktoriin aletaan syöttää sinkkielektrolyyttiä. Kun reaktori on esim. puoliksi täynnä, käynnistetään sekoitus ja sinkkipulverin syöttö voi alkaa. Aluksi pulverin syöttö on suhteellisen nopeata, että saataisiin riittävä pitoisuus reaktoriin. Syöttöä hidastetaan reaktorin täytön loppupuolella, mutta jatketaan kuitenkin niin kauan kunnes panosta kohti laskettu sinkkimäärä on syötetty. Jonkin ajan kulutta tehdään liuoksesta Co-analyysi, ja jos se osoittaa koboltin saostuneen riittävässä määrin, on panos valmis. Jos analyysituloksella on huono, jatketaan pulverisyöttöä, kunnes saavutetaan riittävä koboltin saostuminen. Syn-  
25 tynyttä sakkaa ei poisteta joka saostuksen jälkeen, vaan suoritetaan useampi saostus peräkkäin ja poistetaan sakka vain ajoittain.

30 Sinkkipulverin annostus on ollut suuri ongelma. Pulveria on yleensä lisätty "riittävä" määrä hyvän lopputuloksen aikaansaamiseksi. Vähäisetkin häiriöt aiheuttavat yleensä pulverin käytön lisäystä ja paluu pienempään syöttöön on tapahtunut kovalla työllä. Sopiva indikaattori syötön riittävyydelle on siis puuttunut.

Jo pitkään on ollut tiedossa saostuksen noudattavan yhtälöä

$$k \times t = \ln \frac{C_o}{C_t}$$

k = saostumisnopeusvakio

t = saostusaika

5  $C_o$  = alkupitoisuus

$C_t$  = pitoisuus ajonhetkellä

10 Saostuminen tapahtuu yhtälön mukaan, kun olosuhteet reaktorissa ovat oikeat, sinkkipulverimäärä on riittävä jne. Kuitenkin on huomattava, että pulverisyötön lisääminen "riittävän" yli ei nopeuta saostumista. Yletön pulverin käyttö voi päinvastoin hidastaa reaktiota, jolloin syynä on emäksisen sinkkisulfaatin muodostuminen.

15 FI-kuulutusjulkaisussa 66027 on kuvattu sinkkielektrolyytin liuospuhdistusta, jossa kuparin poistoon tarvittava sinkkipulverimäärä säädetään niin, että se vastaa likimain sitä stökiometristä määrää, mikä vaaditaan kuparin poistamiseksi liuoksesta. Sinkkipölylisäystä voidaan säätää elektrolyyttiliuoksen redox-potentiaalin avulla. Redox-potentiaali asetetaan ohjaamaan sinkkipölylisäystä niin, että elektrolyytin potentiaali saadaan alueelle +200 - -600 mV. Käytetty redox-alue määrää kuparin poiston asteen ja rajoittaa muiden metallien saostumista. Liuos, 20 josta kupari on poistettu, jatkaa matkaansa koboltin poistoon.

25 Julkaisussa Sawaguchi et al: "Zinc Electrolyte Purification at Iijima Zinc Refinery", MMIJ/AusIMM Joint Symposium 1983, Sendai, s. 217 - 229, on mainittu, että germaniumtason saamiseksi riittävän matalaksi elektrolyyttiliuoksessa liuospuhdistuksen toisessa vaiheessa on germaniumpitoisuuden säätöön käytetty potentiaalisäätöä. Kun tämän mukaan potentiaali säädetään alueelle -610 - -640 mV, voidaan germaniumtaso pitää alle 10 ppm.

30 Edellä esitetyissä julkaisuissa on käytetty redox-potentiaalimittausta säätämään liuoksesta poistettavan metallin poiston astetta. Tämä on tietenkin lopputuotteen laadun suhteen tärkeä seikka. Eräs toinen, sinkin tuotantokustannuksiin vaikuttava tekijä on liuospuhdistuksessa

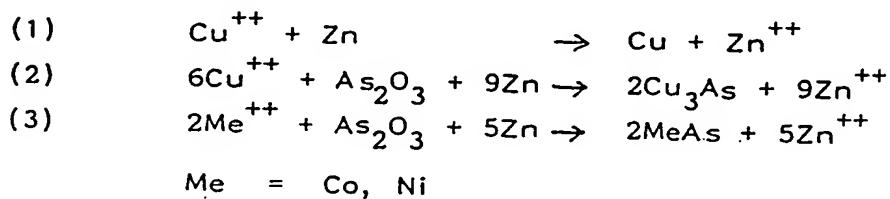
5 käytettävän sinkkipulverin määrä. Kuten FI-julkaisusta 66027 kävi ilmi, esim. kuparinpoistossa sinkkipulveria annostellaan ensin noin stökiömetrinen määrä ja sen jälkeen lisätään tarpeen mukaan. Tekstissä on tosin mainittu, että syöttöä säädetään redox-potentiaalin avulla, mutta toisaalta annetusta skaalasta (+200 - -600 mV) käy ilmi, että syötön ja potentiaalin välinen riippuvuus on jäänyt epäselväksi.

10 Tämän keksinnön mukaisen tavan avulla voidaan erityisesti sinkkiel-  
ektrolyytin liuospuhdistuksessa tapahtuva sinkkipulverisyöttö säätää  
optimialueelleen redox-potentiaalimittauksen avulla. Keksinnön olennai-  
set tunnusmerkit käyvät esille vaatimuksesta 1.

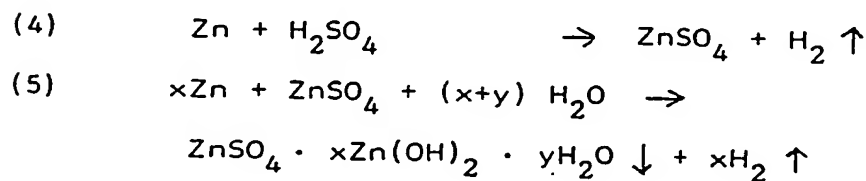
15 Liuospuhdistuksen toisessa vaiheessa, ns. koboltpoistossa liuoksesta  
saostetaan kuparinpoistossa jäänyt kupari, koboltti, nikkeli ja germani-  
um. Allaolevassa taulukossa on esitetty käyttämämme liuospuhdistuksen  
toiseen vaiheeseen tulevat alkuainemäärät. Toisesta vaiheesta poistuvan  
liuoksen jäännöspitoisuuksien tulee olla hyvin pieniä:

alkuaine	lähtöpit.	loppupit.
Cu	50 - 150 mg/l	< 0,1 mg/l
Co	10 - 50 mg/l	< 0,2 mg/l
20 Ni	10 - 50 mg/l	< 0,1 mg/l
Ge	0,1 - 3 mg/l	< 0,02 mg/l

Kuten edellä on jo todettu, käytetään saostuksessa metallista sinkkipul-  
veria ja  $As_2O_3$ :a. Saostus tapahtuu seuraavien reaktioyhtälöiden mukai-  
sesti:



Germaniumin saostumista ei tunneta.  
Sivureaktiona tapahtuu Zn-pulverin liukenemista:



Arsenikkimäärä on helposti säädettävissä lähtöpitoisuuksien mukaan. Liian pienen tai suuren määrän käyttö johtaa vastaavasti saostusvaikeuksiin tai arseenin korkeaan loppupitoisuuteen.

5 Nyt on yllättäen todettu, että säätämällä syötettävän Zn-pulverin määrää redox-potentiaalin avulla voidaan ylläpitää optimaalisia saostusolosuhteita ilman, että Zn-pulveria käytetään ylimäärin. Samalla mittaus kertoo myös mahdolliset häiriöt pulverisyötössä. Keksintöä kuvataan myös oheisten kuvioden avulla, joissa keksinnön olennaisia piirteitä on kuvattu graafisesti:

10 Kuviossa 1 on esitetty koboltin poisto elektrolyyttiliuoksesta eri redox-potentiaaliarvoilla ajan funktiona, kuviossa 2 on esitetty nikkelin poisto samoin kuin edellä, kuviossa 2 on esitetty germaniumin poisto kuten edellä.

15 Kuviosta voidaan nähdä, että koboltin ja nikkelin saostumisen maksimi saavutetaan jo potentiaalissa -575 mV. Germaniumin saostuksen maksimi on alueella -600 - -625 mV. Redox-potentiaali on mitattu platinaelektrodilla ja vertailuelektrodina on käytetty kalomelielektrodia.

20 Suoritetussa tutkimuksessa on todettu, että säätämällä syöttöä potentiaalimittauksen avulla voidaan Zn-pulverin määrää oleellisesti pienentää, jopa alle puoleen entisestä epäpuhtaustason pysyessä samana. Tämä tarkoittaa sitä, että tehtaan tuotantokapasiteettia voidaan oleellisesti nostaa, jolloin hyöty voidaan laskea katetuoton mukaan, jos elektrolyysi muodostaa prosessin pullonkaulan. Myös pelkästään sinkkipulverin val-

25 mistuskustannusten pieneneminen saa aikaan tuntuvan hyödyn.

Kehitetyn säätötavan mukaisesti säädetään liuospuhdistuksen toisessa vaiheessa reaktorin Zn-pulverisyöttö tietylle tasolle potentiaalimittauksen avulla reaktorin täytön ajaksi. Tämä syöttömäärä on valittu siten, että liuoksessa reaktoriin tuleva  $\text{Cu}^{2+}$  ei liuota reaktorissa ennestään olevan sakan koboltti- eikä nikkeliarsenidia, vaan kupari saostuu.

30 Toisaalta sinkkipulverisyöttö pitää olla sellainen, että Zn-pulveri ei liukene eikä kehity arseenivetyä, vaikka liuoksessa on myös arseenia.

Jos arseenivetyä syntyy, tämä sinänsä on jo haitallista ympäristöhaittojen vuoksi, mutta sen lisäksi se tietenkin johtaa suurempaan sinkkipulverikulutukseen. Olemme todenneet, että potentiaalisäätöä käytettäessä hönkäkaasujen mukana menevä arseenivedyn määrä on paljon pienempi kuin aikaisemmin. Tämä johtuu siitä, että nyt ei mennä potentiaalissa niin alhaiselle tasolle, että arseenivetyä syntyisi. Käytännössä on tässä vaiheessa redox-potentiaalin säätö alueelle  $-480 - -550$  mV kalomelielektrodin suhteen osoittautunut hyväksi.

Kun reaktori on täyttynyt, on siitä samalla edelläkuvatun mukaisesti saostunut ensimmäisessä liuospuhdistusvaiheessa liuokseen jäänyt kupari. Tämän jälkeen säädetään sinkkipulverisyöttö sellaiseksi, että koboltti, nikkeli ja germanium alkavat saostua. Käytännössä tämä potentiaalialue on  $-570 - -650$  mV kalomelielektrodin suhteen. Kullakin epäpuhtaudella on oma potentiaalialueensa, optimialueeseen vaikuttaa reaktorissa oleva vanhan sakan määrä.

Redox-potentiaalimittauksella voidaan siis säätää sinkkipulverisyöttöä siten, että haluttu potentiaali säilytetään ja ko. metallit saostuvat, mutta samalla kuitenkin vältetään ylimääräinen Zn-pulverisyöttö. Kun tiedetään reaktoriin syötettävän liuoksen pitoisuus eri epäpuhtauksien suhteen sekä reaktorissa edellisistä panoksista peräisin olevan sakan määrä, voidaan kokemusperäisesti määritellä saostusaika ja tämän jälkeen lopettaa pulverin syöttö.

Edellä on kuvattu redox-potentiaalisäätöä liuospuhdistuksen toisessa vaiheessa, kun prosessia ajetaan panosprosessina. Kuitenkin redox-potentiaalisäätö voidaan toteuttaa myös jatkuvatoimisena. Tämän mukaisesti voidaan kobolttinpoisto suorittaa jatkuvatoimisena tai käyttää redox-potentiaalisäätöä liuospuhdistuksen muissa vaiheissa.

Edellä keksinnön mukaista menetelmää on kuvattu lähinnä arseenia apuaineena käyttävään prosessiin liittyen. Kuitenkin menetelmä on sovellettavissa myös muita apuaineita käyttäviin prosesseihin ja on myös niissä käytettynä täysin keksinnön hengen mukainen. Redox-potentiaalien optimiarvot saattavat vähän vaihdella edellä esitettyyn nähden, mutta eivät kuitenkaan oleellisesti.



## PATENTTIVAATIMUKSET

1. Tapa sinkin elektrolyyttiseen puhdistukseen menevän sinkkisulfaattiliuoksen epäpuhtauksien saostuksessa käytettävän sinkkipulverimäärän säätämiseksi, t u n n e t t u siitä, että liospuhdistuksen koboltpoistovaiheeseen menevän sinkkipulverin syöttömäärä säädetään redox-potentiaalimittauksen avulla siten, että syötettäessä sinkkipulveria kuparin saostamiseksi säädetään redox-potentiaali alueelle  $-480 - -550$  mV kalomelielektrodin suhteen ja syötettäessä sinkkipulveria koboltin, nikkelin ja germaniumin saostamiseksi redox-potentiaali säädetään alueelle  $-570 - -650$  mV kalomelielektrodin suhteen.

## PATENTKRAV

1. Sätt för reglering av mängden av zinkpulver som används vid utfällning av föroreningar i zinksulfatlösning avsedd att tillföras elektrolytisk rening av zink, k ä n n e t e c k n a t av att i det skede då från lösningen avlägsnas kobolt, mängden av tillfört zinkpulver regleras medelst redox-potentialmätning så att vid tillförsel av zinkpulver för utfällning av koppar regleras redox-potentialen inom intervallet  $-480 - -550$  mV i förhållande till kalomelelektroden och vid tillförsel av zinkpulver för utfällning av kobolt, nickel och germanium inställs redox-potentialen inom intervallet  $-570 - -650$  mV i förhållande till kalomelelektroden.

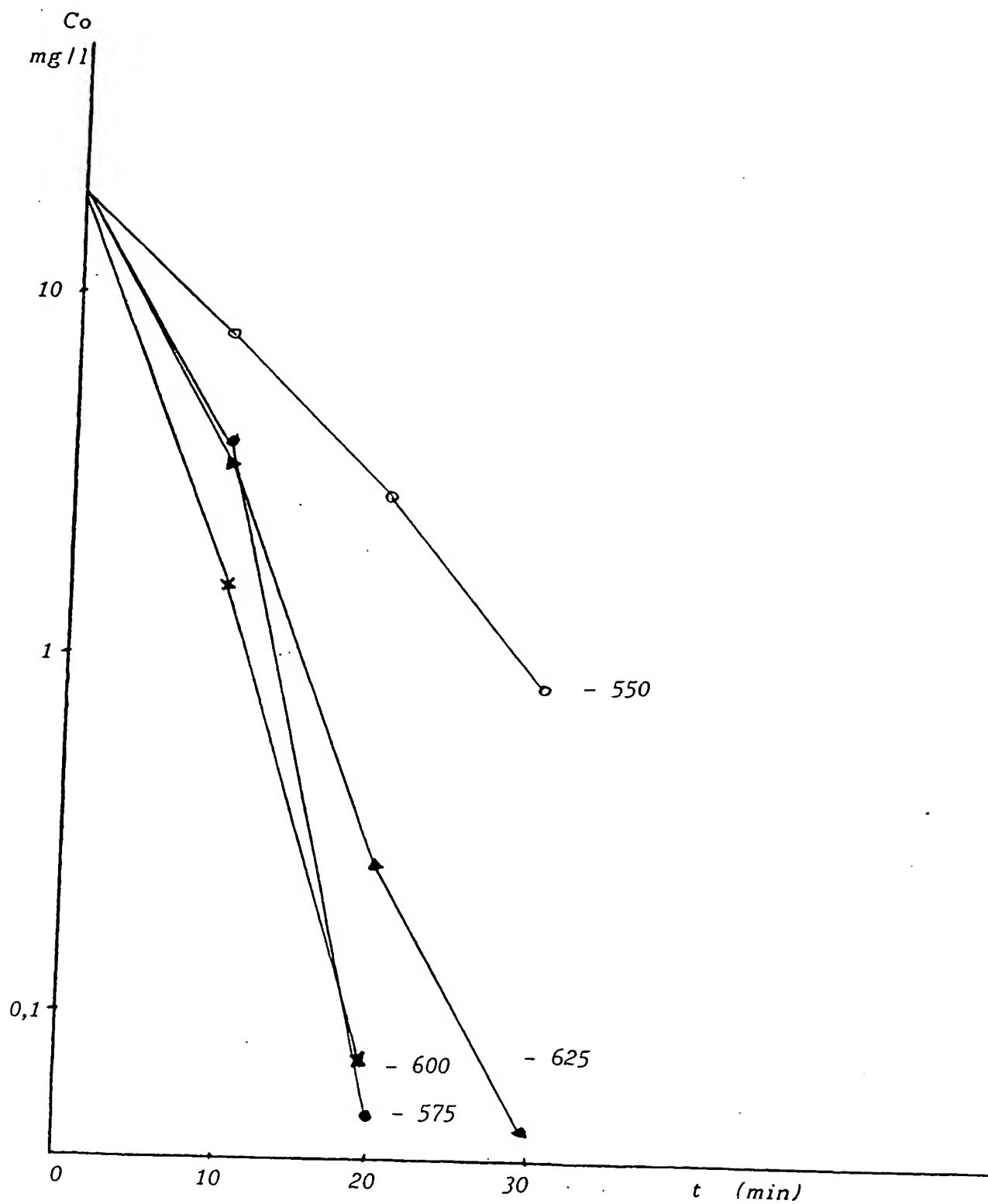


FIG 1

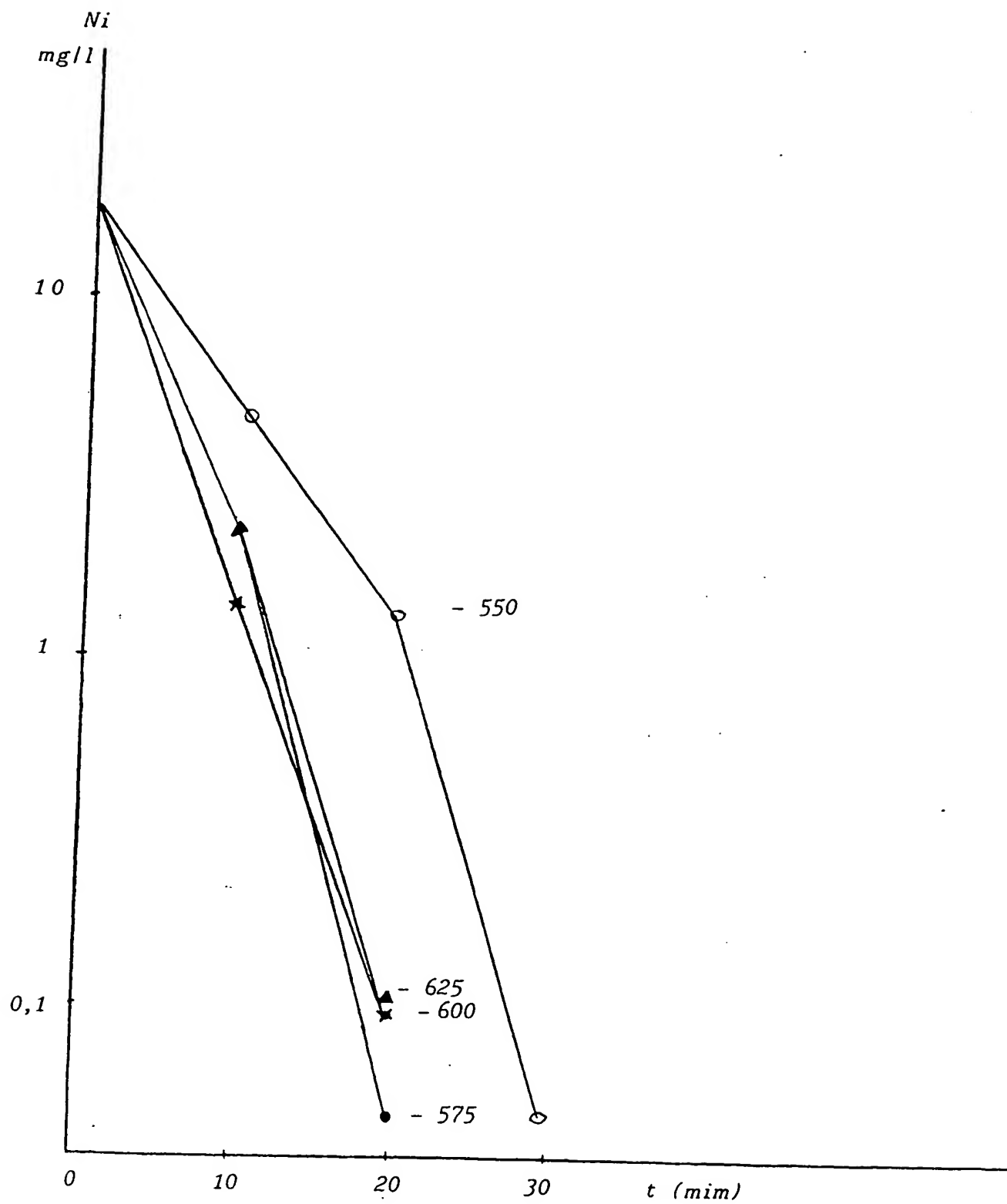


FIG 2

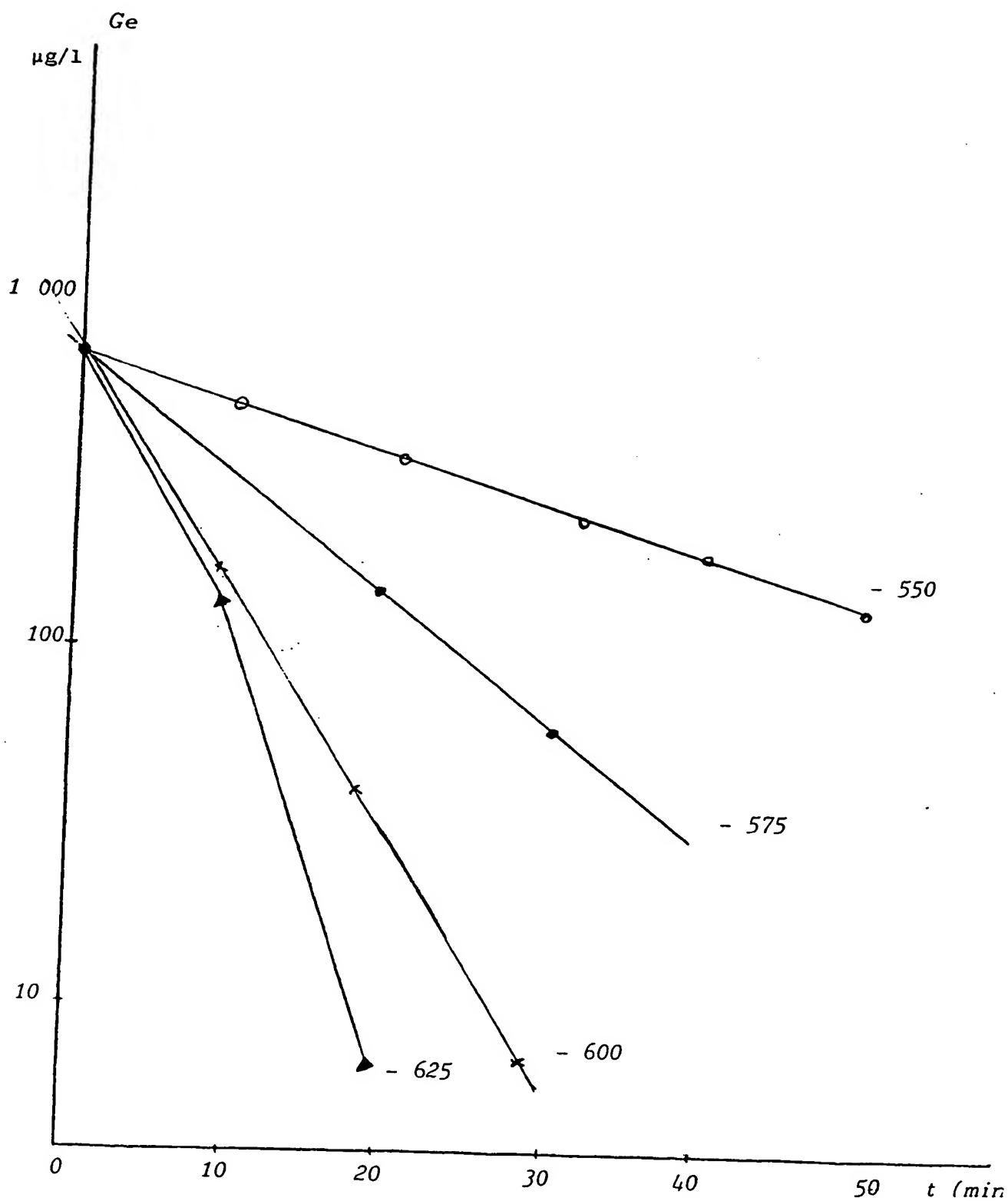


FIG. 3

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökning

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,  
utläggnings- och patentskrifter:

FI P 66 027 (C25 C/16)

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**